

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-224978

(43)公開日 平成11年(1999)8月17日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	F I	
H 05 K 3/24		H 05 K 3/24	C
H 01 B 1/22		H 01 B 1/22	A
H 05 K 3/12	6 1 0	H 05 K 3/12	6 1 0 G

審査請求 未請求 請求項の数2 O.L (全10頁)

(21)出願番号	特願平10-24470	(71)出願人	000183233 住友ゴム工業株式会社 兵庫県神戸市中央区脇浜町3丁目6番9号
(22)出願日	平成10年(1998)2月5日	(72)発明者	近藤 康彦 兵庫県神戸市灘区高羽町3丁目6-2
		(72)発明者	川崎 裕章 兵庫県明石市魚住町清水41番地の1 住友 ゴム魚住寮
		(72)発明者	松山 武彦 兵庫県明石市魚住町清水41番地の1 住友 ゴム魚住寮
		(74)代理人	弁理士 亀井 弘勝 (外2名)

(54)【発明の名称】 プリント基板の製造方法

(57)【要約】

【課題】導電性ペーストを用いたプリント基板の製造方法において、優れた柔軟性を有し、かつ良好な導電性を有すると共に、微細な回路パターンを形成しうる、プリント基板の製造方法を提供することである。

【解決手段】金属粉末と樹脂とを含む導電性ペーストを用いて、絶縁基材上に凹版オフセット印刷法によってパターン印刷を行って導電回路基部を形成し、ついで絶縁基材表面の、上記導電回路基部上に、無電解銅メッキによって銅被覆層を形成して導電回路を形成することを特徴とするプリント基板の製造方法である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】金属粉末と樹脂とを含む導電性ペーストを用いて、絶縁基材上に、凹版オフセット印刷法によってパターン印刷を行って導電回路基部を形成し、ついで絶縁基材表面の、上記導電回路基部上に、無電解銅メッキによって銅被覆層を形成して導電回路を形成することを特徴とするプリント基板の製造方法。

【請求項2】銀粉末、および銅粉末の表面を銀で被覆した粉末からなる群より選ばれる少なくとも一種の金属粉末と、樹脂とを含む導電性ペーストを用いて、上記銅被覆層の少なくともハンダ接続部上に、凹版オフセット印刷法によってパターン印刷を行ってハンダ接続層を形成する請求項1に記載のプリント基板の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は、プリント基板の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】ワープロ、パソコン、複写機、ファクシミリ等の各種電子機器にはプリント基板が使用されている。一般に、プリント基板の作製には、銅箔を基板に接着させたものに、レジストを塗布して露光・現像し、エッチングして導電回路（回路パターン）を形成する製造方法（サブトラクティブ法）が採用されている。かかる製造方法により作製されたプリント基板は、その導電回路が、銅自身の体積固有抵抗 $1.62 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ と同等の良好な導電性を有するものである。

【0003】しかしながら、上記製造方法では回路パターン以外の大部分のエリアをエッチングによって除去する工程が必要なため、材料へのコストアップ、あるいは銅廃液による環境汚染が問題になる。従って、所定の部分にのみパターン化する新規なプリント基板の製造方法が望まれる。

【0004】特許第2616526号には、銅粉末をフェノール樹脂および／またはポリイミド樹脂中に分散させたペーストを作製し、当該ペーストをスクリーン印刷法により基板上に印刷した後、加熱・硬化することによって導電回路を形成するプリント基板の製造方法が開示されている。上記公報に開示の製造方法では、従来のサブトラクティブ法のように、エッチング処理に起因する廃液汚染の心配がなく、しかも使用する銅粉末も必要な量のみで足りるため、低価格化の実現が図られている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記導電性ペーストにより作製した導電回路では、体積固有抵抗が $10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下の導電性が得られず、プリント基板として実用化には至っていないのが現状である。その理由としては以下のことが考えられる。すなわち、樹脂としては一般に接着性や耐溶剤性等が良好な、前記公報に開示のフェノール樹脂、ポリイミド樹脂や、あるいは

はエボキシ樹脂、ポリエステル樹脂等が多用されているが、これらの樹脂に銅粉末を混入させて得られる導電性ペーストは、加熱・硬化時に銅粉末表面が酸化されて絶縁性の高い酸化銅を形成するため、導電性が低下してしまうのである。

【0006】また近年、半導体素子の高密度化と共に、前記各種電子機器の小型化、軽量化、薄型化が進展し、フレキシブルプリント基板が電子機器内の空間を有効に利用し得ることから注目を浴びている。フレキシブルプリント基板は一般に、電子機器内の狭い空間に実装する際に、屈曲させて用いられる場合が多く、優れた柔軟性を有することが要求される。

【0007】従来のサブトラクティブ法によるプリント基板の製造方法では、可撓性の高い圧延銅箔を使用しているため、柔軟性に優れたフレキシブルプリント基板が得られる。しかし、前記の導電性ペーストを用いてフレキシブルプリント基板を作製した場合には、銅粉末間に熱硬化性樹脂等のバインダーを含んでおり、得られる導電回路は可撓性が殆どないことからもろく、屈曲により割れが発生したり、絶縁基材から剥離したりする問題が生じやすい。

【0008】さらに、導電性ペーストを用いて作製されるプリント基板は、実用可能な導電性を得るために、導電回路の厚みを厚く（ $20 \mu\text{m}$ 以上）して導電回路中の金属粉末を多く含有させる必要がある。これは、導電性ペーストを用いてプリント基板を作製する際に導電回路の膜厚が厚いと、内部は酸化されないので比較的良好な導電性を有するが、膜厚が薄いと急激に導電性が低下するという問題が生じ、一定した体積固有抵抗を有するプリント基板を作製できないからである。そのため、導電回路の印刷に用いられる印刷法としては通常、厚肉の印刷が可能なスクリーン印刷法や凹版（グラビア）印刷法が採用されている。

【0009】これらの印刷法を用いて線幅が $100 \mu\text{m}$ 程度以上の導電回路の印刷を行った場合には、比較的良好な印刷特性を有するパターン印刷が可能になる。しかし、導電回路の断線といった導電性上の問題をより少なくするために、より一層の印刷特性（印刷形状など）を向上させることができており、また、最近の各種電気機器の小型化、薄型化などの要望に応じて、線幅が $100 \mu\text{m}$ より小さい導電回路、好ましくは $25 \sim 50 \mu\text{m}$ 程度の導電回路を形成する必要性があり、前記スクリーン印刷法等ではその必要性に十分対応することができないのが現状である。

【0010】そこで、本発明の目的は、上述の問題点を解決し、導電性ペーストを用いてプリント基板を作製する場合において、非常に優れた印刷特性を有するプリント基板を製造すること、また、優れた柔軟性を有し、かつ良好な導電性を有すると共に、微細な回路パターンを形成しうる、プリント基板の製造方法を提供することである。

ある。

【0011】とくに、線幅が $100\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $25\sim80\mu\text{m}$ 程度、より好ましくは $25\sim50\mu\text{m}$ 程度の導電回路の形成に好適な、プリント基板の製造方法を提供することである。

【0012】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するための、本発明のプリント基板の製造方法は、金属粉末と樹脂とを含む導電性ペーストを用いて、絶縁基材上に、凹版オフセット印刷法によってパターン印刷を行って導電回路基部を形成し、ついで絶縁基材表面の、上記導電回路基部上に、無電解銅メッキによって銅被覆層を形成して導電回路を形成することを特徴とするものである。

【0013】本発明で得られる導電回路基部は、上述したように、加熱・硬化時にペースト中の金属粉末が酸化されるため、それ自体の体積固有抵抗は金属自体が有する体積固有抵抗よりも大きくなる可能性があるが、本発明では、当該導電回路基部上に良好な体積固有抵抗

($1.62 \times 10^{-6}\Omega\cdot\text{cm}$) を有する銅を無電解銅メッキ被覆した銅被覆層を設けることにより、導電回路全体としての体積固有抵抗は良好になる。

【0014】また本発明では、体積固有抵抗が良好でない導電回路基部の厚みを薄くし、その導電回路基部上の銅被覆層の厚みを厚く形成させることにより、可撓性の高い銅が多く使用されるため、柔軟性に富んだ導電回路を有するプリント基板を作製することができる。さらに本発明では、前記導電回路基部を無電解銅メッキ浴に浸漬させる、いわゆる無電解銅メッキを行うことにより、当該導電回路基部上に銅被覆層を容易に形成することができる。かかる無電解銅メッキでは、金属粉末を含有した導電性ペーストを用いることにより、当該導電性ペーストより形成した導電回路基部中の金属粉末が核となって導電回路基部上に、選択的に銅を析出させて、当該導電回路基部の印刷パターンに対応した銅被覆層を形成することができる。

【0015】また、本発明では、前記のように導電回路全体としての体積固有抵抗は、導電回路基部上に設けた銅被覆層に依存することから、導電回路基部の厚みを薄くしても良好なプリント基板を作製できる。従って、本発明では、スクリーン印刷法や凹版印刷法のように厚肉の印刷はできないが、これらの印刷法よりも微細な印刷が可能な凹版オフセット印刷法を用いることができ、それにより、線幅が $50\mu\text{m}$ 以下の超微細な回路パターンを印刷することが可能である。

【0016】また上記凹版オフセット印刷法は、各種印刷法の中でも、とりわけ印刷特性が良好なことから、導電性ペーストを用いてパターン印刷を行う際に、ピンホールの発生がなく、良好なライン直線性を有するパターン印刷が可能になる。従って、本発明の製造方法は、高精度化、高密度化したフレキシブルプリント基板の作製

に好適である。

【0017】なお、プリント基板の導電回路を他の配線と電気的に接続するには、通常ハンダによる接合が行われている。ただし、上記無電解銅メッキにより得られた銅被覆層の表面は、酸化されて銅の酸化膜が形成されやすく、その結果、ハンダ塗れ性が著しく阻害されていると共に、導電性が低下する場合がある。

【0018】そこで、従来より前記接合を行う際には、上記導電回路上のハンダ接続部での信頼性（耐摩耗性、耐腐食性、良好な導電性など）を確保するために、金メッキなどのメッキ処理（端子メッキという）が施されており、本発明でも、かかる端子メッキを行ってハンダ塗れ性および導電性が良好なプリント基板を作製してもよい。

【0019】しかし、端子メッキ処理に代えて、銀粉末、および銅粉末の表面を銀で被覆した粉末からなる群より選ばれる少なくとも一種の粉末、樹脂とを含む導電性ペーストを用いて、銅被覆層の少なくともハンダ接続部上に凹版オフセット印刷法を用いて印刷を行ってハンダ接続層を形成するようになると、(a) 端子メッキ処理を省略して、プリント基板におけるハンダによる接合の工程を簡易化することができ、かつ、(b) メッキ浴に使用されるシアンの廃液処理に費用がかからず、低コスト化を達成することができる、などの利点を有するので、かかる方法が好適に採用される。

【0020】

【発明の実施の形態】以下に、この発明を説明する。本発明では、凹版オフセット印刷法によって、下記の導電性ペーストを絶縁基材上にパターン印刷することによって導電回路基部を作製し、ついでこの導電回路基部上に、銅メッキ被覆を行うことにより銅被覆層を設けた導電回路を形成することにより、プリント基板を作製する。

（導電性ペーストの調製）本発明で使用する導電性ペーストは、樹脂、金属粉末および溶剤をそれぞれ所定量配合し、3本ロール等を使用して混練・分散させて得られるものである。金属粉末の分散性を向上させるためには、3本ロールによる混練の前にあらかじめプラネタリーミキサーなどで十分に混合しておいてもよい。

【0021】上記樹脂としては、ポリエステル樹脂、ポリイミド等の熱可塑性樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、アミノ樹脂等の熱硬化性樹脂いずれも使用できる。中でも、加熱・硬化の際に還元性のガスを発生し、金属粉末の酸化が防止され、金属自体が有する体積固有抵抗（例えば銀の場合には、体積固有抵抗は $1.62 \times 10^{-6}\Omega\cdot\text{cm}$ である）の低下を防止することができる樹脂を使用するのがよい。

【0022】かかる樹脂としては、硬化時にアンモニア、ハロゲン化水素、ホルムアルデヒド等の還元性のガス、好ましくはホルムアルデヒドを発生する熱硬化性樹

脂を使用するのが好ましい。前記ホルムアルデヒドを発生する熱硬化性樹脂としては、例えばフェノール樹脂（とくにメチロール基の多いレゾール型フェノール樹脂）やアミノ樹脂（とくにメラミン樹脂）があげられる。

【0023】具体的に説明すれば、レゾール型フェノール樹脂としては、例えば群栄化学工業（株）のレジットップPL2211、PL4348があげられる。またメラミン樹脂としては、例えば三井サイアナミッド（株）サイメル370があげられる。本発明で使用する金属粉末としては、従来、この分野で広く使用されている銅粉末、銀粉末またはニッケル粉末いずれも使用でき、これらは単独あるいは併用して使用される。

【0024】上述したように、本発明では、導電性ペーストに含有される金属粉末が加熱・硬化時において酸化されて、得られる導電回路基部自体の体積固有抵抗が大きくなつたとしても、当該導電回路基部上に良好な体積固有抵抗を有する銅からなる銅被覆層を設けることにより、プリント基板全体としての体積固有抵抗は良好なものになる。

【0025】上記金属粉末の平均粒子径はとくに限定されないが、導電回路基部の体積固有抵抗にむらが生じるのを防止するのには、通常3～15μm、好ましくは3～8μmであるのがよい。ところで、導電回路基部の導電性は、使用する金属材料自体の体積固有抵抗のみで決まるのではなく、導電回路中における金属粉末間の接触抵抗によっても大きく左右される。例えば樹脂中に金属粒子が高密度で充填されていても、金属粉末間の接触抵抗が大きければ、導電回路基部全体としての導電性は低くなる。

【0026】従って、本発明で使用する金属粉末としては、金属粉末間の接触抵抗が小さくなるように考慮し、平均粒子径が3～15μmを有し、かつタップ密度が3.0g/cm³、好ましくは4.0g/cm³以上の金属粉末を使用するのがよい。タップ密度が3.0g/cm³より小さい場合には、金属粉末間に空隙が大きくなるため、金属粉末同士の接触点が小さくなり、接触抵抗が大きくなる。

【0027】なお、本発明におけるタップ密度とは、一定容器中に一定量の金属粉末を上下に加振しながら入れた後の体積当りの重量をいう。この値が大きいほど充填密度が大きく、金属粉末同士の接触点が大きくなるため、良好な導電性を得ることができるが、本発明ではタップ密度が6.0g/cm³以下の金属粉末を使用するのが適当である。

【0028】金属粉末の平均粒子径が3μmより小さく、金属粉末が均一に分散されにくく、接触抵抗が大きくなる。逆に、金属粉末の平均粒子径が15μmより大きいと金属粉末同士の接触点が少なくなり過ぎるため、接触抵抗が大きくなる。また本発明で使用する金属粉末

の形状は、球状、鱗片状等のいずれの形状のものも使用することができるが、粉末同士の接触面を大きくする（接触抵抗が小さくなる）ことを考慮すれば、球状よりも鱗片状のものを使用するのが好ましい。

【0029】上記金属粉末として、より具体的には下記の銀粉末、銅粉末、ニッケル粉末、バラジウム粉末が例示される。

〔銀粉末〕

福田金属箔粉工業（株）の商品名

- 10 ・「シルコートA g C-A」（鱗片状、平均粒子径：4.0μm、タップ密度：3.3g/cm³）
- ・「シルコートA g C-D」（鱗片状、平均粒子径：7.0μm、タップ密度：3.5g/cm³）
- ・「シルコートA g C-L」（鱗片状、平均粒子径：8.0μm、タップ密度：3.7g/cm³）三井金属鉱業（株）の商品名
- ・「3010」（球状、平均粒子径：0.1μm、タップ密度：1.0g/cm³）
- ・「3200HD」（球状、平均粒子径：4.2μm、タップ密度：4.4g/cm³）

〔銅粉末〕

福田金属箔粉工業（株）の商品名

- ・「SRC-CU2～4」（球状、平均粒子径：3μm、タップ密度：3.0g/cm³）
- ・「SRC-CU4～8」（球状、平均粒子径：6μm、タップ密度：5.2g/cm³）
- ・「SRC-CU15」（球状、平均粒子径：10μm、タップ密度：4.5g/cm³）
- ・「FCC-SP-77」（不定形状、平均粒子径：10μm、タップ密度：3.9g/cm³）
- 30 ・「FCC-SP-88」（不定形状、平均粒子径：10μm、タップ密度：3.9g/cm³）
- ・「FCC-SP-99」（不定形状、平均粒子径：8μm、タップ密度：4.1g/cm³）三井金属鉱業（株）の商品名
- ・「1050Y」（球状、平均粒子径：0.5μm、タップ密度：4.0g/cm³）
- ・「MFP-1400」（球状、平均粒子径：7μm、タップ密度：5.5g/cm³）

〔ニッケル粉末〕

三井金属鉱業（株）の商品名

- ・「2020」（球状、平均粒子径：0.2μm、タップ密度：3.0g/cm³）

〔バラジウム粉末〕

三井金属鉱業（株）の商品名

- ・「MFP-4030」（球状、平均粒子径：0.03μm、タップ密度：0.6g/cm³）
- ・「MFP-4100」（球状、平均粒子径：0.4μm、タップ密度：2.9g/cm³）
- 50 ・「MFP-4002」（球状、平均粒子径：1.0μ

m、タップ密度：3. 9 g/cm³）

さらに、本発明では、銅の酸化を防止すると共に、銀イオンの成長（マイグレーション）を抑えることに効果的な、銅粉末表面に銀を用いて被覆させた銅粉末を使用することができる。

【0030】かかる銅粉末として、より具体的には下記の銅粉末が例示される。

福田金属箔粉工業（株）の商品名

・「4%銀コートSRC-CU2~4」（球状、平均粒子径：3 μm、タップ密度：3. 0 g/cm³）

・「4%銀コートSRC-CU4~8」（球状、平均粒子径：6 μm、タップ密度：5. 2 g/cm³）

・「4%銀コートSRC-CU15」（球状、平均粒子径：10 μm、タップ密度：4. 5 g/cm³）三井金属鉱業（株）の商品名

・「銀コートCUパウダー」（球状、平均粒子径：7 μm、タップ密度：5. 5 g/cm³）

上記金属粉末の使用量は、樹脂100重量部に対して400~1200重量部、好ましくは600~1200重量部である。

【0031】金属粉末の添加量が400重量部よりも少ないと、金属粉末同士の接触点の不足により、プリント基板の体積固有抵抗が大きくなる。一方、金属粉末の添加量が1200重量部よりも多ければ、ペースト全量に対する樹脂の使用量が少な過ぎるため、金属粉末を結合させる力が小さくなつて、プリント基板の体積固有抵抗が大きくなる。しかも、金属粉末の添加量が1200重量部よりも多ければ、プリント基板の強度不足を招くおそれがある。

【0032】使用する溶剤としては、導電性ペーストがどのような印刷方式で使用されるかによって適宜選択されるが、凹版オフセット印刷に使用する場合には沸点が150°C以上のものが好適である。使用する溶剤の沸点が上記範囲を満足しない場合には、印刷時において溶剤が乾燥しやすくピンホールが発生するおそれがある。

【0033】具体的には、例えばヘキサノール、オクタノール、ノナノール、デカノール、ウンデカノール、ドデカノール、トリデカノール、テトラデカノール、ペンタデカノール、ステアリルアルコール、セリルアルコール、シクロヘキサノール、テルビネオールなどのアルコール；エチレングリコールモノブチルエーテル（ブチルセロソルブ）、エチレングリコールモノフェニルエーテル、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノブチルエーテル（ブチルカルビトール）、セロソルブアセテート、ブチルセロソルブアセテート、カルビトールアセテート、ブチルカルビトールアセテートなどのアルキルエーテルがあげられ、印刷適正や作業性等を考慮して適宜選択される。

【0034】なお、溶剤として高級アルコールを使用する場合には、インキの乾燥性や流動性に劣るおそれがあ

るため、これらよりも乾燥性が良好なブチルカルビトール、ブチルセロソルブ、エチルカルビトール、ブチルセロソルブアセテート、ブチルカルビトールアセテートなどを併用すればよい。溶剤の使用量は、得られるペーストの粘度によって決定されるが、上記金属粉末の添加量との兼ね合いから、通常、樹脂100重量部に対して100~500重量部、好ましくは100~300重量部であるのがよい。

【0035】溶剤の使用量が上記範囲を下回る場合は、金属粉末の添加量が最小の400重量部であっても、粘度が1000P以上となり、絶縁基材上に印刷する際にピンホールが多発してしまう。一方、上記範囲を上回る場合には金属粉末の使用量が最大の1000重量部であっても、粘度が10P以下となり、基板への粘着不足となりペーストがはじいてしまい、良好な印刷形状を達成することができない。

【0036】本発明における導電性ペーストの粘度は、凹版オフセット印刷法において良好な印刷特性をえるために、通常1000~10P、好ましくは500~10Pであるのがよい。上記範囲より粘度が低い場合には、印刷形状に劣化が生じる。一方、上記範囲より粘度が高い場合には、ピンホールが多発する。

（導電回路基部の作製）本発明のプリント基板における導電回路基部の製造方法として、凹版オフセット印刷法を用いた理由は以下のとおりである。

【0037】一般に、印刷法としては、例えばスクリーン印刷法、水無しオフセット印刷法、凹版（グラビア）印刷、凹版オフセット印刷法等の従来公知の印刷法があげられるが、これらの印刷法を用いて導電回路基部を作製する場合には、印刷法の問題点であるピンホールの発生、ライン形状、寸法精度などについて十分検討する必要がある。

【0038】また最近のプリント基板は、線幅が100 μm以下、好ましくは25~80 μm程度、より好ましくは25~50 μm程度の超微細なバターン印刷が要求されていることから、このような超微細な印刷においても、ライン形状や寸法精度が優れていることが必要である。上記スクリーン印刷法ではこのような超微細なメッシュが作製できず、メッシュの伸縮などにより寸法精度にも問題が生じるほか、バターンの直線性も著しく劣るために好ましくない。

【0039】水無しオフセット印刷法では、インキの膜厚が非常に薄く、インキの粘度も高いことからピンホールが発生しやすく、また印刷されたバターンのエッジが良好でなく、また連続印刷時において膜厚のばらつきが大きいため、導電回路のような超微細印刷を行うには適さない。グラビア印刷法では、凹版の凹部の深さを導電回路基部のバターンの厚さに応じて調節することにより導電回路基部に必要な厚みを一回の印刷で形成することもできる。しかし、凹部に充填させた導電性ペーストを

直接絶縁基板上に転移させる印刷工程を行うので、前記導電性ペーストを絶縁基板上に良好に転写させることができず、導電回路基部の印刷形状が低下してしまうといった問題がある。

【0040】これに対して凹版オフセット印刷法では、良好なライン直線性や導電回路基部の厚みの均一性が図れる点などに優れており、また凹版印刷法と同様に、凹部の深さを導電回路基部のパターンの厚さに応じて調節することにより導電回路基部に必要な厚みを一回の印刷で形成することもできる。さらに、後述する実施例から明らかなように、線幅が25～50μm程度の超微細なパターンであっても精密に再現することが可能である。

【0041】凹版オフセット印刷用いられる凹版は、基板の表面に導電回路基部のパターンに対応した凹部を形成したものである。前記基板としては、例えばソーダライムガラス、ノンアルカリガラス、石英、低アルカリガラス、低膨張ガラス等の軟質ガラス板のほか、フッ素樹脂、ポリカーボネート(PC)、ポリエーテルスルホン(PES)、ポリエステル、ポリメタクリル樹脂等の樹脂板、ステンレス、銅、低膨張合金アンバー等の金属板が使用可能である。中でも、微細なパターン印刷を高精度で再現するうえで、ソーダライムガラス等の軟質ガラスを用いるのが、特に好ましい。

【0042】前記凹版の凹部の深さは、導電回路基部の厚みが乾燥後の厚さで通常3～15μm程度となるよう、前記凹部の深さを5～30μm程度の範囲で設定される。凹版オフセット印刷用いられるオフセットプランケットとしては、従来公知のものが使用できるが、その表面がシリコーンゴムからなり、ゴム硬度(JIS A)が30～80度であり、好ましくは40～70度のプランケットを用いた場合には、ペーストの転写が良好であるために、線幅が50μm以下の微細パターンを行うには好適である。

【0043】また、得られる導電回路基部の表面の平坦性をより良好なものとするためには、オフセットプランケットのゴム表面が平坦であるほど好ましく、具体的には、表面粗さ(十点平均粗さ)が0.2μm以下であるのが好ましく、より好ましくは0.1μm以下である。上記絶縁基材としては、板(シート)状のものまたはフィルム状のものいずれも使用でき、プリント基板の使用形態に応じて適宜選択される。

【0044】前記シート状の絶縁基材としては、例えばソーダライムガラス等の軟質ガラス、エナガラス、テレックス、バイレックス等の硬質ガラス等のガラス板のほか、ポリカーボネート(PC)、ポリエーテルスルホン(PES)、ポリアリレートポリイミド等の樹脂板、ガラス繊維補強エポキシ樹脂等の繊維強化樹脂板などが使用可能である。中でも、微細なパターンを高精度で再現するうえで、ソーダライムガラス等の軟質ガラスを用

いるのが好ましい。

【0045】前記フィルム状の絶縁基材としては、例えばポリエチル樹脂、ポリイミド等の樹脂フィルムなどが使用できる。かかるフィルム状の絶縁基材は柔軟性に優れていることから、フレキシブルプリント基板の絶縁基材として好適である。中でも、前記ポリイミドは耐熱性に優れており、また、前記ポリエチル樹脂は安価に入手しやすい利点があることから、所望のプリント基板の作製がより容易となる。

10 【0046】さらに本発明では、プリント基板の作製に際し、上記板状またはシート状の絶縁基材に、可撓性の高いエポキシ樹脂等を被覆したものを使用してもよい。上記絶縁基材の厚みは、例えばフレキシブルプリント基板に使用する場合には、良好な柔軟性を有するために、絶縁基材の厚みは通常、10～200μm、好ましくは12.5～125μmの範囲にあるのがよい。

【0047】上記導電性ペーストを絶縁基材上にパターン印刷した後、通常、150～250°Cで10～90分間、好ましくは150～250°Cで15～60分間の加熱・硬化することによって厚さ5～20μm、好ましくは5～10μmであり、線幅10～500μm、好ましくは15～300μmであり、線間10～500μm、好ましくは15～300μmである導電回路基部が作製される。

【0048】硬化時の温度が150°C未満では硬化しにくく、硬化時の温度が250°Cを超えると使用する樹脂自体が劣化しやすくなる。

(銅被覆層の形成) 上記で得られた導電回路基部上に、銅被覆層を形成するには、無電解銅メッキが採用される。一般に銅メッキが被覆を行うには、前記無電解銅メッキのほかに電解銅メッキがあげられるが、かかる電解銅メッキは、無電解銅メッキに比べて、銅メッキ被覆される部分、すなわち導電回路基部に電気を通す必要があるため電極を設けなければならず、銅メッキ工程が複雑となる。

【0049】上記無電解銅メッキを用いて銅被覆層を形成するには、導電性ペーストを用いて導電回路基部を形成し、ついでこの導電回路基部を銅メッキ液中に浸漬させる。そうすると、導電回路基部に含有された金属粉末が核となって、導電回路基部上に、選択的に銅を析出させて、当該導電回路基部の印刷パターンに対応した銅被覆層を形成することができる。

【0050】本発明において、無電解銅メッキは、例えば下記(a)～(e)に示す手順に従って行われる。

(a) 脱脂処理：導電回路基部表面に付着した油脂類を脱脂液を用いて除去し、表面を洗净し、かつ親水性を付与する。

(b) 酸活性処理：導電回路基部表面に発生した酸化物を、硫酸、リン酸、塩酸などを用いて溶解除去し、酸化されていない銅表面を露出させる。

【0051】(c) スライク無電解銅メッキ処理：低濃度の特別なメッキ液組成、およびメッキ条件を設定してメッキ被覆する短時間メッキを行い、次の本メッキ処理により銅被覆層の十分な密着性と被覆性を得るために行われる、前メッキ処理である。

(d) 無電解銅メッキ処理（本メッキ）：前メッキ処理された導電回路基部を、従来公知の方法に従い、無電解銅メッキ浴中に浸漬させて、当該導電回路基部上に銅被覆層を形成する。

【0052】(e) 必要に応じて、得られた銅被覆層に変色防止処理を行う。上記(a)の工程における脱脂処理としては、例えばリン酸塩、ケイ酸塩、炭酸ナトリウム、水酸化ナトリウム、界面活性剤、キレート剤などのアルカリ脱脂液を用いたアルカリ脱脂処理；トリクロロエチレン、トリクロロエタン、ジクロロメタンなどの塩素系溶剤を用いた溶剤脱脂処理；中性の洗浄液を用いた脱脂処理などがあげられるが、本発明では、中性の洗浄液を用いた脱脂処理が好適に採用される。

【0053】具体的には、脱脂液としては、例えば奥野製薬工業（株）製の商品名「OPC120クリーン液」が例示され、かかる脱脂液による脱脂処理は、通常50～60°Cで、約1～5分程度行われる。上記(b)の工程において使用される酸としては、例えば塩酸、硫酸、塩酸などがあげられ、例えば硫酸を用いた場合には、通常40～60°Cで、約1～5分程度行われる。

【0054】上記(c)の工程において、使用される無電解銅メッキ浴としては、従来公知のものが使用され、具体的には奥野製薬工業（株）製の商品名「OPC750化学銅A」や、同奥野製薬工業（株）製の商品名「OPC750化学銅B」が例示される。本発明では、上記(a)および(b)の工程が施された導電回路基部を、かかる無電解銅メッキ浴に、通常20～30°Cで、約10～60分程度浸漬し、約1～5μmの銅被覆層を形成させる。

【0055】上記(d)の工程において使用される無電解銅メッキ浴としては、例えば銅イオン源として硫酸銅、アルカリ源として水酸化ナトリウム、ロッシャル塩やEDTAなどのキレート剤のほか、必要に応じて2,2'-ジビリジルやポリエチレングリコールなどの添加剤を加えて調製されたものが使用できる。またメッキ条件は、銅被覆層の厚みに応じて適宜設定されるが、プリント基板への良好な導電性を付与するために、下記の条件で行うのが好ましい。

・メッキ条件

pH: 10～13

温度: 60～80°C

時間: 1.0～15時間

本発明では、上記無電解銅メッキにより、導電回路基部上に、厚さ5～50μm、好ましくは10～30μm程度の銅被覆層を有する導電回路を形成したプリント基板

が作製できる。

【0056】また本発明では、上記(a)～(d)の工程により得られた銅被覆層の変色を防止するために、従来公知の防錆剤を塗布してもよい。その際使用される防錆剤としては、奥野製薬工業（株）製の商品名「トップ防錆剤511」が例示され、約20～30°Cで、通常1～5分程度行われる。

（ハンダ接続層）斯くして得られたプリント基板と、他の配線との電気的に接続を行うにあたり、良好な導電性およびハンダ塗れ性を確保するために、従来より慣用の端子メッキを施してもよい。

【0057】しかし、本発明では、上記銅被覆層のハンダ接続部上に、金属粉末と樹脂とを含む導電性ペーストを用いて、当該銅被覆層上に凹版オフセット印刷法を用いてバターン印刷を行った後、加熱・硬化してハンダ接続層を形成する方法を採択するのが好ましい。前記ハンダ接続層は、上記端子メッキで得られる金メッキ層と同等の導電性を有すると共に、良好なハンダ塗れ性を有するものである。

【0058】また、かかるハンダ接続層の形成は、端子メッキ処理の工程が省略されてプリント基板の製造工程を簡素化できると共に、高価な金を使用することがないので、プリント基板の製造コストの低減を図ることができる。また、端子メッキ処理を行わないので、端子メッキに使用するメッキ浴中に含まれるシアン廃液が発生せず、廃液処理にかかる費用を削減することができる。

【0059】上記導電性ペーストに使用する金属粉末としては、銀粉末、銅粉末の表面を銀で被覆した粉末（銀コート銅粉末）から選ばれる少なくとも一種の粉末があげられるが、とりわけ金属のイオンマイグレーションを考慮すると銀コート銅粉末を使用するのがより好ましい。ハンダ接続層の厚みは、プリント基板における導電回路のハンダ塗れ性を高め、かつ酸化を防止し、良好な導電性が得られるならば特に制限はなく、通常1～10μm、好ましくは2～5μmであるのがよい。

【0060】

【実施例】以下、実施例および比較例をあげて説明する。

（導電性ペーストの調製）

40 ·ペーストA

フェノール樹脂「PL4348」（前出）100重量部、銅粉末「1050Y」（前出）100重量部および溶剤（酢酸-n-ブチルカルビトール、沸点：245°C）150重量部を配合し、3本ロールにて混練、分散してペーストを調製した。

·ペーストB

銅粉末に代えて、銀粉末「3010」（前出）を使用した以外は、ペーストAと同様にして作製した。

·ペーストC

50 銅粉末に代えて、銀コート銅粉末「4%銀コートSRC

-Cu-4~8」(前出)を使用した以外は、ペーストAと同様にして作製した。

・ペーストD

銅粉末に代えて、ニッケル粉末「2020」(前出)を使用した以外は、ペーストAと同様にして作製した。

・ペーストE

フェノール樹脂に代えて、ポリエステル樹脂(住友ゴム工業(株)社製)を使用した以外は、ペーストAと同様にして作製した。

・ペーストF

銅粉末に代えてニッケル粉末「2020」(前出)を使用し、かつフェノール樹脂に代えてポリエステル樹脂(前出)を使用した以外は、ペーストAと同様にして作製した。

・ペーストG

銅粉末に代えて銀粉末「3010」(前出)を使用し、かつフェノール樹脂に代えてポリエステル樹脂(前出)を使用した以外は、ペーストAと同様にして作製した。

(使用する絶縁基材)ガラスエポキシ板:厚さ1mmのガラス繊維補強エポキシ樹脂板を使用した。

【0061】ポリイミドフィルム:厚さ100μmのものを使用した。

実施例1

(プリント基板の作製)上記作製したペーストAを、ガラスエポキシ板上に、凹版オフセット印刷にて厚み25μm、線幅150μmとなるように重ね印刷を行い、ついでホットプレートを用いて250°Cで20分間加熱して、導電回路基部を作製した。

【0062】次に、上記得られた導電回路基部上に、銅メッキ液としてピロリン酸銅メッキ液を使用し、下記の(a)'~(e)'の手順に従って無電解銅メッキを行い、厚さ25μmの銅被覆層を形成させることにより導電回路を形成し、プリント基板を作製した。

・メッキ条件

(a)'脱脂処理:導電回路基部表面を「OPC120クリン液」(前出)に約35°Cで3分間浸漬して、脱脂処理を行った。

(b)'上記脱脂処理された導電回路基部を、水1リットルに98%硫酸を100ml含有した溶液に浸漬し、約40~45°Cで3分間処理を行った。

(c)'(b)'の工程を行った導電回路基部を、「OPC750化学銅A」(前出)と「OPC750化学銅B」(前出)との混合メッキ液に浸漬し、約35~40°Cで7分間処理を行い、導電回路基部上に約0.3μmの銅メッキ層を形成した。

(d)'上記銅メッキ層を有する導電回路基部を、pH12.3に調製した、「OPC750T-1」、「OPC750T-2」および「OPC750T-3」の混合メッキ浴に約60°Cで60分間に浸漬・攪拌することよ

り、厚み25μmの銅被覆層を形成した。

実施例2~6

下記表1および2に示すペースト、印刷法、印刷仕様(厚み、線幅)、絶縁基材の種類によりパターン印刷を行い、導電回路基部を作製し、ついでこの導電回路基部上に無電解銅メッキにより銅被覆層を形成した以外は、実施例1と同様にしてプリント基板を作製した。

比較例1~7

下記表1に示すペースト、印刷法、印刷仕様(厚み、線幅)、絶縁基材の種類により印刷を行った以外は、実施例1と同様にして導電回路基部を作製し、銅被覆層のない導電回路を有するプリント基板を作製した。

比較例8

凹版オフセット印刷に代えて、スクリーン印刷にて厚み10μm、線幅25μmとなるように印刷を行った以外は実施例1と同様にしてパターン印刷を行ったところ、下記の(印刷形状の評価)で×となり、実用可能なプリント基板を作製することができなかった。

比較例9

凹版オフセット印刷に代えて、凹版(グラビア)印刷にて厚み10μm、線幅25μmとなるように印刷を行った以外は実施例1と同様にしてパターン印刷を行ったところ、下記の(印刷形状の評価)で×となり、実用可能なプリント基板を作製することができなかった。

(体積固有抵抗の測定)上記作製した各実施例および比較例のメッキ前・後のプリント基板について、デジタルマルチメーターにより抵抗を測定し、線幅、膜厚、測定距離から体積固有抵抗を算出した。

(柔軟性)上記得られた各実施例および比較例のプリント基板を、90度屈曲させることにより、曲げ部分に生じた変化を評価した。

【0063】

◎・・・曲げ部分では切断は見られない。しかも、折り曲げを数回繰り返しても切断しない。

○・・・曲げ部分では切断は見られないが、折り曲げを数回繰り返すことで切断する。

×・・・曲げ部分でプリント基板が完全に切断する。

(印刷形状の評価)スクリーン印刷法または凹版オフセット印刷法により、印刷した回路パターンの形状(ライン直線性)を目視により観察し、下記の基準で評価した。

【0064】

○・・・ヒゲ状の乱れが全くなく、ライン直線性は良好である。

△・・・ヒゲ状の乱れが見られ、ライン直線性にやや劣る。

×・・・ヒゲ状の乱れが多く見られ、ライン直線性に劣る。

(最小線幅の測定)回路パターンを印刷する際に、線幅を250、200、150、100、80、50、25

μm と徐々に減少させていく、その印刷形状が、上記(印刷形状の評価)の評価基準の△(ヒゲ状の乱れが見られ、ライン直線性にやや劣る)または○(ヒゲ状の乱れが全くなく、ライン直線性は良好である)が認められ*

*た最小の線幅を記録した。

【0065】以上の結果を、表1~3に示す。

【0066】

【表1】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6
(導電性ペースト) 樹脂の種類 金属粉末の種類	ペーストA フューリル樹脂 銅粉末	ペーストB フューリル樹脂 銀粉末	ペーストC フューリル樹脂 銀コート銅	ペーストD フューリル樹脂 ニッケル 粉末	ペーストE トリエカル樹脂 銀粉末	ペーストF トリエカル樹脂 ニッケル 粉末
(導電回路基部) 絶縁基材の種類 印刷方法の種類 線幅 (μm) 厚み (μm)	ガラスエポキシ板 凹版 オセト 150 25	ガラスエポキシ板 凹版 オセト 150 25	エポキシコート板 凹版 オセト 150 25	ガラスエポキシ板 凹版 オセト 50 25	ガラスエポキシ板 凹版 オセト 25 10	ガラスエポキシ板 凹版 オセト 25 10
(銅被覆層) メッキの種類 メッキの厚み (μm)	無電解銅 25	無電解銅 25	無電解銅 25	無電解銅 25	無電解銅 25	無電解銅 25
(ハンダ接続層) 印刷方法の種類 導電性ペーストの種類	凹版 オセト ペーストC	凹版 オセト ペーストC	凹版 オセト ペーストC	凹版 オセト ペーストC	凹版 オセト ペーストC	凹版 オセト ペーストC
(プリント基板の物性) 体積固有抵抗 メッキ前 (Ωcm) メッキ後 (Ωcm) 柔軟性 印刷形状 ハンダ塗れ性 最小線幅 (μm)	2.8×10^{-3} 1.8×10^{-6} ○ ○ ○ 100	3.2×10^{-4} 1.7×10^{-6} ○ ○ ○ 100	8.6×10^{-4} 2.0×10^{-6} ○ ○ ○ 100	9.2×10^{-1} 2.1×10^{-6} ○ ○ ○ 25	5.8×10^1 1.9×10^{-6} ○ ○ ○ 25	7.9×10^0 2.0×10^{-6} ○ ○ ○ 25

【0067】

※※【表2】

	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
(導電性ペースト) 樹脂の種類 金属粉末の種類	ペーストB フューリル樹脂 銀粉末	ペーストA フューリル樹脂 銅粉末	ペーストG トリエカル樹脂 銀粉末	ペーストB フューリル樹脂 銀粉末
(導電回路基部) 絶縁基材の種類 印刷方法の種類 線幅 (μm) 厚み (μm)	ガラスエポキシ板 スクリーン 150 25	ガラスエポキシ板 スクリーン 150 25	ガラスエポキシ板 スクリーン 150 25	ガラスエポキシ板 凹版 オセト 25 10
(銅被覆層) メッキの種類 メッキの厚み (μm)	—	—	—	—
(ハンダ接続層) 印刷方法の種類 導電性ペーストの種類	—	—	—	—
(プリント基板の物性) 体積固有抵抗 メッキ前 (Ωcm) メッキ後 (Ωcm) 柔軟性 印刷形状 ハンダ塗れ性 最小線幅 (μm)	2.4×10^{-4} × ○ 100	3.2×10^{-3} × △ × 100	7.3×10^{-1} × △ ○ 100	2.7×10^{-4} × ○ ○ 25

【0068】

【表3】

	比較例5	比較例6	比較例7
(導電性ペースト) 樹脂の種類 金属粉末の種類	ベーストA フェル樹脂 銅粉末	ベーストG リスカ樹脂 銀粉末	ベーストB フェル樹脂 銀粉末
(導電回路基部) 絶縁基材の種類 印刷方法の種類 線幅 (μm) 厚み (μm)	ガラス板 凹版 オフセット 25 10	ガラス板 凹版 オフセット 25 10	ガラス板 グラビア 150 25
(銅被覆層) メッキの種類 メッキの厚み (μm)	—	—	—
(ハンダ接続層) 印刷方法の種類 導電性ペーストの種類	—	—	—
(プリント基板の物性) 体積固有抵抗 メッキ前 (Ωcm) メッキ後 (Ωcm)	3.8×10^{-3}	7.9×10^{-1}	2.4×10^{-4}
柔軟性 印刷形状 ハンダ塗れ性 最小線幅 (μm)	×	○	△
	×	○	○
	25	25	25

【0069】銅被覆層を有する実施例は、銅被覆層のない比較例に比べて、良好な体積固有抵抗および柔軟性を有することがわかる。また、凹版オフセット印刷法により作製したプリント基板は、スクリーン印刷により作製したプリント基板に比べて、最小線幅が $100\mu\text{m}$ 以下となり、微細なパターン印刷が可能である。また比較例8および比較例9から、凹版オフセット印刷法以外では、微細なパターン印刷を行うことができないことがわかる。

【0070】次に、上記実施例1～6のプリント基板について、導電回路(銅被覆層)の端部上に、上記ベーストCを用いて凹版オフセット印刷により印刷を行い、ついでホットプレートを用いて 250°C で20分間加熱して、ハンダ接続層を有するプリント基板を作製した。なお、上記実施例1～6のプリント基板に従来の端子メッキ処理を行い、金メッキ層を有するプリント基板を作製し、これらを対照として使用した。

【0071】得られたハンダ接続層および金メッキ層について、ハンダ塗れ性を下記の基準で評価したところ、ハンダ接続層、金メッキ層いずれにおいてもハンダ塗れ性の評価は○であった。また、ハンダ接続層を有しない上記比較例1～7のプリント基板についても、ハンダ塗れ性を下記の基準で評価した。これらの結果を上記表1～3に示す。

(ハンダ塗れ性の評価) 日本スペリア製「NS366」(Sn-Pb合金：含有比率Sn:Pb=63:37)を用いて 280°C で約5秒の塗れ面積を測定し、下記の

基準で評価した。

【0072】

○・・・80%以上

△・・・50%以上、80%未満

×・・・50%未満

【0073】

【発明の効果】本発明では、体積固有抵抗が良好でない導電回路基部上に、良好な体積固有抵抗を有する銅被覆層を形成したプリント基板が作製されることから、プリント基板全体としての体積固有抵抗は良好なものである。また本発明では、前記導電回路基部の厚みを薄くして、可撓性に富んだ銅被覆層の厚みを厚くすることができる、柔軟性に富んだプリント基板が作製できる。

【0074】また本発明では、前記導電回路基部の厚みを薄くすることができるので、導電性ペーストを絶縁基材上に印刷する際に凹版オフセット印刷を採用することができる。さらに本発明では、前記銅被覆層の少なくともハンダ接続部上に、導電性ペーストを用いた凹版オフセット印刷法によりハンダ接続層を設けることができる。かかるハンダ接続層の形成は、端子メッキの金メッキ層と同等のハンダ塗れ性および導電性が有すると共に、従来の端子メッキ処理の工程を簡素化し、シアン廃液の処理を行う必要がないという効果がある。

【0075】よって本発明では、高精度化、高密度化したフレキシブルプリント基板が、容易にかつ安価に作製することができるという効果がある。